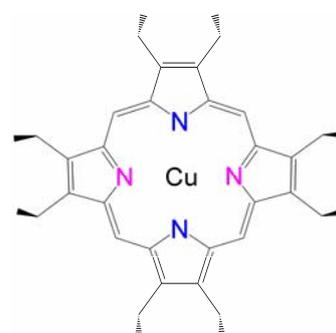


4C17 単結晶 ENDOR 法及び DFT 法による正方対称銅(II)ポルフィリンの電子構造と磁氣的パラメータの考察

(阪市大院理¹・UBC²) ○岡内孝文¹, 佐藤和信¹, 森展之¹, 豊田和男¹, 塩見大輔¹, 阪本博一¹, 藤本央¹, 工位武治¹, Lin. W. C.², Dolphin. D.², the late McDowell. C. A.²

【序】金属ポルフィリンはヘモグロビンやミオグロビンなどのヘムたんぱく質の活性部位として自然界に存在している。最近では、様々な金属ポルフィリン誘導体について多方面からの研究が行われ、年間発表されるポルフィリン関連の報文の平均数は 4000 報を超えている[1,2]。しかしながら、常磁性金属ポルフィリン単結晶に関する研究は極めて少なく、金属部位や配位子環境の詳細に関しては、実験的に明確に決定した例はほとんどない。本研究では、正方対称場にある銅(II)オクタエチルポルフィリン (以下、Cu(II)OEP と略す。S=1/2) を対象として、電子構造及び分子構造について詳細に検討した。銅(II)ポルフィリンは、これまで正方対称場にある銅(II)錯体として様々な分光学、X線構造解析などによってよく研究されているものである。Cu(II)OEP 系では、正方対称場とピロール環配位子の対称構造を反映し、2組の互いに向かい合う 2つのピロール環の窒素核がそれぞれ磁氣的に等価になるため、核スピン状態縮重系に由来する特異な ENDOR スペクトルを観測することができる[3,4]。今回、Cu(II)OEP に単結晶 ESR 及び ENDOR 分光法を適用し、核準位縮重系の取り扱いにより Cu(II)OEP の磁氣的パラメータを精度よく決定し、分子構造を明らかにした。加えて分子軌道計算による考察を行うことで、得られた電子構造及び分子構造の妥当性を評価した。



銅(II)オクタエチルポルフィリン
Cu(II)OEP

【実験】本研究では、反磁性 Ni(II) OEP 単結晶中に Cu(II)OEP を磁氣的に希釈した混晶を試料として用いた。単結晶 ESR 及び ENDOR の測定は、全てヘリウム温度において結晶軸 *abc* 座標系で行った。ESR、ENDOR 測定には、BRUKER 社製 ESP300/350 分光器を用いた。角度依存性の測定は、1軸性ゴニオメーターを用いて行った。DFT 計算は、Amsterdam Density Functional package (ADF2004.01)を用いて、全エチル基を水素核で置換した Cu(II)ポルフィリンについて行った。

【結果と考察】図 1 に 4K で観測された ESR スペクトルの *ca* 及び *ab* 面内の角度依存性を示す。ESR スペクトルは、⁶³Cu(II)イオンの核スピン(I=3/2)による超微細結合分裂が、4

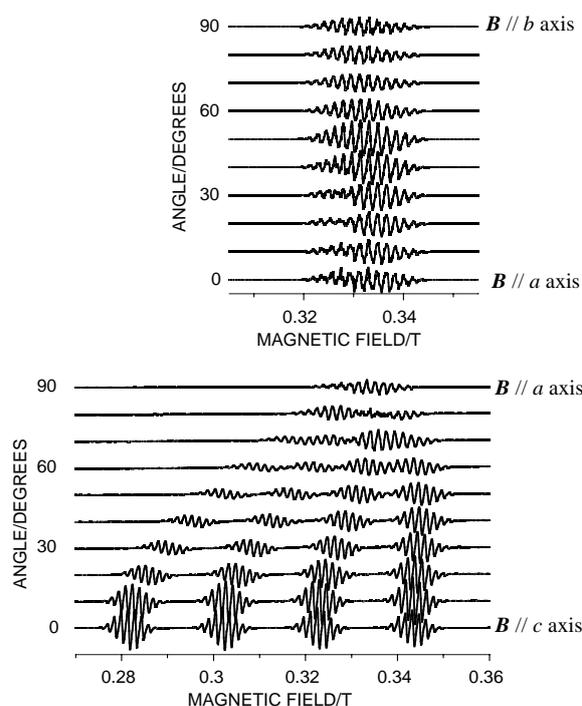


図 1 単結晶 ESR スペクトルの角度依存性

つの窒素核($I=1$)によってさらに細かく分裂し、複雑なスペクトルを示している。これらの角度依存性より、Cu(II)OEPの g テンソル及び ^{63}Cu 核の超微細結合テンソルは軸対称性を持つことが明らかとなった。

図 2 に静磁場が a 軸にほぼ平行の場合に観測された ^{14}N -ENDORスペクトルと決定した磁氣的パラメータを用いて計算したシミュレーションスペクトルを示す。実測のENDORスペクトルは、A及びBで示される2組の核準位縮重系のENDORスペクトルを重ね合わせることで再現することができる。2つの ^{14}N 核($I=1$)が縮重した核準位縮重系では、合成核スピン状態として $J=2, 1, 0$ の状態が形成されるが、 $J=2$ 及び 0 の状態は群論的対称性が互いに等しいため、核スピン混合状態を形成することが可能である。その結果として核スピン縮重状態が解消し、核スピンの遷移エネルギーに分裂が生じる。図 2 に見られるほぼ等強度の小さな分裂は、この核スピン縮重状態の解消によるものであり、2組の向かい合う2つのピロール環の ^{14}N 核がそれぞれ磁氣的に等価であることを示している。 a 軸方向以外の全ての方向においても縮重系特有のENDORスペクトルが観測されることから、向かい合う2つのピロール環の ^{14}N 核が全ての方向で磁氣的に等価であり、ポルフィリン環に含まれる4つの ^{14}N 核と銅(II)イオンが同一平面上にあることが明らかとなった。

DFT 計算による最適化構造は4回対称軸を持つ平面構造であった。DFT 計算により求めた磁気テンソルと実験で決定した磁気パラメータを表 1 にまとめる。実験値と比較すると良い一致を示しており、実験により得られた磁気テンソルの妥当性を示している。

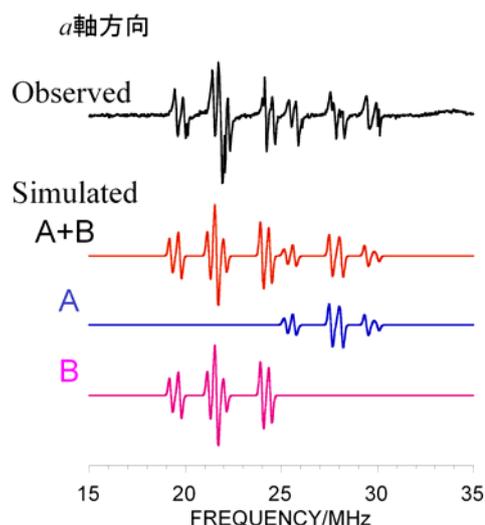


図 2 ^{14}N -ENDORスペクトルとシミュレーションスペクトル

表 1 Cu(II)OEP 磁氣的パラメータ

	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}	$\text{Cu(II)} A/\text{MHz}$			$\text{Cu(II)} Q/\text{MHz}$		
				xx	yy	zz	xx	yy	zz
実験値	2.048	2.048	2.150	-63.53	-63.07	-659.65	-2.58	-2.61	5.19
計算値	2.047	2.047	2.177	-88.0	-88.0	-626.0	-1.8	-1.8	3.6
	$^{\text{N}}A/\text{MHz}$			$^{\text{N}}Q/\text{MHz}$					
	xx	yy	zz	xx	yy	zz			
実験値	54.12	53.10	65.68	0.94	-0.42	-0.52			
計算値	44.89	43.62	55.65	0.85	-0.70	-0.15			

References: [1] D. Dolphin (ed.), *The Porphyrins*, Academic Press (1978).

[2] K. M. Kadish, K. M. Smith, and R. Guilard (eds.), *Porphyrin Handbook*, Academic Press (1999).

[3] A. Schweiger and H. H. Günthard, *Chem. Phys.*, 32, 35-61 (1978).

[4] M. Fujimoto, C. A. McDowell, and T. Takui, *J. Chem. Phys.*, 70, 3694-3701 (1979).